

(Translation)

Japanese Laid-Open Publication No. 1-249333

Laid-Open Publication Date: October 4, 1989

Title of the Invention: Glass cloth for laminate and laminate

Application Number: 63-75856

Filing Date: March 31, 1988

Inventors: F. Nagamine and Y. Sato

Applicant: Nitto Boseki Co., Ltd.

#### Specification

1. Title of the Invention

Glass cloth for laminate and laminate

2. Claims

(1) A glass cloth for a laminate, wherein at least one of warp and weft constituting the glass cloth is formed of an untwisted glass yarn having a weight of 2.5 to 240 g/1,000 m.

= tex

(2) A laminate formed by impregnating a glass cloth with a resin and then curing the resin, wherein the glass cloth according to claim 1 is used as at least one glass cloth layer.

3. Detailed Description of the Invention

[Field of the Invention]

The present invention relates to a laminate preferably used as a base plate of a printed circuit board or the like

and a glass cloth used for the laminate.

[Prior Art]

Conventionally, laminates formed by impregnating a glass cloth with a thermosetting resin such as an epoxy resin and thermally pressing a lamination of several to several tens of such glass cloth layers have been widely used as printed circuit boards for electronic equipment.

The glass cloth used for such a laminate is produced in the following manner. First, a glass material melted in a furnace is introduced to a section having 50 to 2,000 nozzles on a bottom surface. The melted glass material is electrically heated by the section, which is referred to as a bushing. The melted glass is pulled out at a high speed from the nozzles provided on the bottom surface, thereby forming glass fibers. Such fibers receive a light spray of water and pass through an applicator. Then, a sizing agent is applied to the fibers for the purpose of protection, lubrication and binding of the fibers. Next, the fibers are formed into fiber strands by a gathering shoe. The number of fibers included in each fiber strand is adjusted as necessary. One strand may be further divided into a plurality of strands including a few fibers. Strands are continuously wound around a paper or plastic tube mounted on a cylinder rotating at a high speed. The strands are thus rolled in while being moved back and forth in a direction perpendicular to the direction in which the strands are wound at a small angle so as to allow the strands to be easily unwound in a later step, thereby forming a cake. The strands are pulled out from the cake formed in this manner and twisted so as to form twisted

yarns. The resultant twisted yarns are used for forming the glass cloth.

As an apparatus for twisting the strand, a ring twister is usually used. A strand is pulled out from the cake provided to a creel in a direction crossing the direction of the strand so as to avoid damaging the fibers, and then supplied to a traveller by rotation of a feed roller or the creel itself. While being twisted, the strand is rolled in a bobbin secured around a spindle which is rotating at a high speed. Since the strand is rolled around the spindle rotating at a high speed, the amount of strand which can be rolled in one bobbin is limited. Usually, 4 to 8 kg of strand is rolled.

About 400 to 4,000 yarns which are twisted in this manner are warped as warp yarns in the warping step, and then rolled around a warp beam. At this point, a secondary size (mainly including poval or starch powder) is attached to the warp yarns in order to protect the warp yarns from abrasion while the yarns are woven. Then, in the weaving step, the warp beam is set to a loom, and a glass cloth is woven using yarns which are twisted in the same manner as weft yarns. The glass cloth used for printed circuit boards today are mostly plain woven. As the loom, an air-jet loom is used. The glass cloth which has just been woven still has the sizing agent and the like adhering thereto. In the case where such an agent causes a problem in the adhesion with the resin, the organic materials adhering to the glass cloth are removed by heating. (This process is referred to as degreasing.)

The glass cloth obtained as a result of removing the adhering materials from the surface thereof by degreasing is surface-treated by a coupling agent suitable for a resin used as the matrix. Then, the glass cloth is impregnated with an epoxy resin or the like. Several to several tens of such glass cloth layers are laminated and thermally pressed. Thus, a laminate is produced.

[Problems to be Solved by the Invention]

However, in the glass cloth produced in the above-described manner, the warp yarns and the weft yarns are twisted. Therefore, the cross sections of both the warp yarns and weft yarns are helical, and not very flat. Accordingly, it takes an excessively long time to impregnate the glass cloth with a resin, thus causing the problems such as low productivity and also low quality of the resultant laminate caused by air bubbles remaining in the laminate. Furthermore, since neither the warp yarns nor the weft yarns are flat, there is a gap between two adjacent warp yarns and between two adjacent weft yarns. Therefore, the resulting glass cloth has some areas devoid of glass fibers. The laminate formed of such a glass cloth has an inferior surface roughness, which causes a small-diameter drill used for processing the laminate to bend. When a standard-diameter drill is used, the wall of the holes becomes excessively rough.

When the laminate formed of the conventional glass cloth is thin, another problem is presented that the laminate is warped or twisted by the twist of the yarns.

Recently, printed circuit boards for which the lamina-

tes are mainly used are demanded to have higher and higher performance as the high density automatic mounting technology is increasingly advanced. Under such circumstances, the above-described problems have become more serious.

Conventionally, various proposals are made to solve the problems. For example, as a method for causing the glass fiber to distribute to the entire glass cloth to a maximum possible degree and also impregnating the glass cloth with a resin more efficiently, it is proposed that, after the glass cloth is woven, the twisted yarns forming the glass cloth are processed by mechanical means, thereby loosening the fiber strands to make a gap among the fibers. (See, for example, Japanese Laid-Open Publication Nos. 62-156945 and 61-194252.)

Such a method has a disadvantage in terms of production of requiring an extra processing step. Moreover, the conventional twisted yarns used for weaving the glass cloth are generally twisted 0.7 to 5 times/25 mm, and therefore, after the glass cloth is woven, the warp yarns and the weft yarns bind each other. For these reasons, the fiber strands are difficult to loosen. Accordingly, the above-mentioned mechanical processing requires an excessively long time and still the fiber strands are not loosened sufficiently. The fiber strands are especially difficult to loosen at the locations where the warp yarns and weft yarns contact each other. Thus, the glass cloth cannot be impregnated at improved efficiency.

It is known that the twist of the yarns used for weaving the glass cloth causes the warp and twist of the

laminate. In order to prevent such an influence of the twist of the yarns, it is proposed that the glass cloth used for the laminate is woven by combining right-twisted yarns and left-twisted yarns so as to cancel the twisting moments of the two types of yarns, thereby preventing generation of warp. (See, for example, Japanese Laid-Open Utility Model Publication Nos. 54-55958 and 61-22160.)

However, in order to use the right-twisted yarns and left-twisted yarns in combination, it is necessary to arrange warp yarns twisted in different directions in a prescribed order so as to cancel the twisting moments in the step of winding a great many warp yarns around the beam. This requires much care and labor. In addition, weaving the glass cloth by arranging the right-twisted and left-twisted yarns so as to cancel the twisting moments of the two types of warp yarns and also the twisting moments of the two types of weft yarns is not very effective because of the following way of weaving the glass cloth of an air-jet loom, which is used today for weaving glass cloth for laminates. A weft yarn is caused to jump from one end of the warp yarn array to the other end by air-jet; and when the weft yarn reaches the other end, the end of the yarn is wedged and the yarn is cut, and then another weft yarn is caused to jump in the same direction and the same process is repeated. The weft yarn is not turned back in the opposite direction as is when a shuttle loom is used. Since both ends of the yarns are free, the yarns are easily untwisted. The twist of the weft yarns which have been wedged is held by the warp yarns, but the holding force becomes weaker toward the ends. For example, a weft yarn which is twisted 1 times/25 mm in a middle part is

twisted only 0.6 times/25 mm at the ends. Such a defect cannot be avoided by any conventional method.

The present invention has an objective of providing a glass cloth free from the defects of the conventional glass cloth, i.e., inefficient impregnation of the glass cloth with a resin, non-uniform distribution of the glass fibers in the glass cloth, and twist in the glass cloth causing the warp and twist of a thin laminate formed of the glass cloth, and also providing a laminate formed of such a glass cloth.

[Means for Solving the Problems]

As a result of various studies, the present inventors found that (1) in order to obtain a glass cloth which can be impregnated with a resin with satisfactory efficiency and has less twist, it is much more effective to use an untwisted yarn than to loosen the twisted yarn after being woven into a glass cloth; and (2) a glass cloth can be produced even using a untwisted yarn.

Conventionally, as described above, the glass cloth for laminates is formed of twisted yarns. A shuttle loom was used for weaving the glass cloth in the early days. When a shuttle loom is used, the glass fibers wound in the shuttle are easily damaged, and untwisted yarns are easily separated and have fluff and thus cannot be woven into a good quality glass cloth. Thus, inevitably, twisted yarns are used. Because of such historical background, it is considered that untwisted yarns cannot be woven in a satisfactory manner even today, i.e., after various other looms such as an air-jet loom and a water-jet loom have

been developed. Accordingly, twisted yarns are commonly used. Conventionally, roving formed by binding a plurality of strands is used.

A roving cloth for FRP is formed of untwisted glass fiber rovings for both warp and weft. Such a roving cloth, which is usually woven by a rapier loom, includes a small number of warp yarns and weft yarns and has a largely uneven surface. Such a roving cloth cannot be used for printed circuit boards, which are preferably formed of a thin cloth including a large number of warp yarns and weft yarns (i.e., having high density); nor is roving cloth conventionally intended to be used for printed circuit boards. Accordingly, conventionally there is no idea of weaving the glass cloth for printed circuit boards using untwisted yarns.

The present inventors, as a result of experiments, found that it is possible to weave the cloth using untwisted glass yarns by an air-jet loom, probably due to the recent improvement in the glass fiber quality, sizing agent quality, performance of the loom, and the like. After various studies, the present inventors completed the present invention.

The present invention has been made based on the above-described findings. A first invention in the present application relates to a glass cloth for a laminate, wherein at least one of warp and weft constituting the glass cloth is formed of an untwisted glass yarn having a weight of 2.5 to 240 g/1,000 m.



A second invention in the present application relates to a laminate formed by impregnating a glass cloth with a resin and then curing the resin, wherein at least one of warp and weft constituting at least one glass cloth layer is formed of an untwisted glass yarn having a weight of 2.5 to 240 g/1,000 m.

The untwisted glass yarn used according to the present invention is formed by binding a great many glass filaments without twisting. Specifically, the glass fiber strand usable according to the present invention is produced by pulling out melted glass filaments from a plurality of nozzles in the bushing at a high speed, applying a sizing agent to the melted glass filaments, binding the filaments and then winding the filaments around a paper or plastic tube by a winder. (Such glass fiber strand corresponds to the strand before being twisted in the conventional method for producing the twisted yarn for the glass cloth.) A cake is formed by winding the strands around the paper or plastic tube. After the sizing agent adhering to the glass fibers is dried, yarns are pulled out from the cake and warped in the conventional manner and wound around a beam to be used as warp yarns. Such yarns can be also used as weft yarns. When such strands are used for weft, it is not necessary to specifically dry the sizing agent. The yarns can be dried by continuously passing the yarns through a drier provided before the yarns guide of the loom.

According to the present invention, the untwisted glass yarns may be used for either the warp or weft, or both of the warp and weft. In the case where untwisted glass yarns are used only for the weft and twisted yarns

are used for the warp, the twisted yarns having the same twisting direction can be used for the warp in order to obtain a glass cloth achieving the objective of the invention. In the case where the right-twisted yarns and left-twisted yarns are combined to be used for the warp, the twisting moments of the two types of yarns are cancelled and thus a still better glass cloth can be obtained. In the case where the untwisted yarns are used for both the warp and weft, the glass fibers are bound only loosely and easily separated. Accordingly, the glass cloth produced in this manner can be impregnated with a resin efficiently. Moreover, since the untwisted yarns do not have a twisting moment, the laminate formed of such a glass cloth is not warped or twisted by the twist of the yarns.

As the sizing agent used for the untwisted glass yarns, various known agents can be used in accordance with the purpose of the glass cloth, the type of the drier, the drying temperature and the like. A recently developed non-desizing sizing agent, which does not require degreasing or surface treatment, eliminates the necessity of twisting, degreasing, and surface treatment. Accordingly, the economic aspects of the production, e.g., productivity and production yield are significantly improved.

As the loom used for weaving the glass cloth using the untwisted glass yarns, any known loom can be used as long as the untwisted yarns are not damaged and the glass cloth can be woven as closely as desired. For example, an air-jet loom, a water-jet loom, a shuttle loom, and a rapier loom can be used. Among these types of looms, the air-jet loom is preferable in terms of the quality of the glass

cloth and productivity. In the case where the air-jet loom is used, the untwisted yarns used as the weft yarns are exposed to less friction and thus less damaged. The air-jet loom has further advantages of a higher weaving speed and higher productivity.

Regarding the count of the untwisted yarns used according to the present invention, excessively thin yarns undesirably lower the productivity. Excessively thick yarns result in a roughly woven glass cloth and reduce the quality of the laminate, and also are separated when being woven to make the weaving procedure difficult. In consideration of these points, the untwisted yarns of 2.5 to 240 g/1,000 m are usually selected, and preferably the yarns of 5.6 to 135 g/1,000 m are used.

#### Function

A glass cloth according to the present invention uses untwisted glass yarns for at least one of the warp and weft. The untwisted yarns, which are not bound by the twist, are easily deformed by the external force generated when the yarns are woven into the glass cloth. In the woven glass cloth, the untwisted yarns are flat at the intersections of the warp yarns and the weft yarns, and exist in the cloth in a separated state. Accordingly, the glass cloth can be impregnated with a resin at satisfactory efficiency. The contact faces of the warp yarns and the weft yarns are most difficult to be impregnated with a resin since the resin needs to go through the warp yarns or the weft yarns. According to the present invention, since untwisted yarns are used for at least one of the warp yarns and the weft yarns, the contact faces can be impregnated

with a resin rapidly through the untwisted glass yarns which are easily impregnated. Therefore, compared to the conventional glass cloth in which both the warp and weft are formed of twisted yarns, the glass cloth according to the present invention is impregnated with a resin at a significantly higher speed.

Further according to the present invention, due to the flat untwisted glass yarns, the size of the gap between two adjacent warp yarns and between two adjacent weft yarns is decreased, and thus the glass fibers are distributed throughout the entire glass cloth. Therefore, the areas devoid of glass fibers are significantly reduced. This makes movement of the glass fibers in the cloth difficult, thereby tending to avoid generation of non-uniform weaving while the cloth is handled. Such a cloth is easy to handle. Moreover, a laminate formed of such a closely woven glass cloth has a small surface roughness and is easily processed by a drill.

The glass cloth according to the present invention can also be treated by mechanical processing for separating the warp yarns and weft yarns as is conventionally performed. The same effect can be obtained in a shorter period of time with less processing than the conventional glass cloth. Accordingly, the glass cloth is less damaged and so can retain an inherent strength of the glass.

The glass cloth according to the present invention using untwisted yarns for at least one of the warp and weft is less influenced by the twist of the warp or weft. A laminate formed of such a glass cloth is less warped and

less twisted.

Use of the untwisted yarns for the glass cloth according to the present invention has the following advantages in the production and quality of the glass cloth.

In the case where a twisted yarn is conventionally formed of glass strands, the glass strands are formed into a cake by a glass spinning apparatus and yarns are pulled out from the cake. In order to twist the yarns, the yarns are passed through a traveller which rotates around a bobbin at a high speed and then wound in the bobbin. While the yarns are passed through the traveller, the filaments are cut and this causes fluff. Since it is not necessary to perform such a process in the case of untwisted yarns, the filaments are not cut and thus the resultant cloth has less fluff. In the twisting step, a yarn having a weight of 67.5 g/1,000 m is produced in the amount of 0.5 to 1 kg/hour, and 3 to 8 kgs of yarn is usually wound in one bobbin. Such a twisting step requires a great number of twisting apparatuses and workers. The untwisted yarn used according to the present invention does not need such a step and has significantly higher productivity.

The untwisted glass yarn used in the present invention is substantially the strand before the twisting step, and as much as 20 kgs or more of the yarn can be rolled in from one cake. Due to such a large amount of yarn which can be rolled in at one time, the following advantages can be obtained in the production of the glass cloth.

The glass cloth used for a printed circuit board should not have stitches, since the stitch parts of the cloth, which are thicker than the other parts of the cloth, damage the copper foil when the printed circuit board is formed by pressing and thus causes disconnection of the circuit. Accordingly, automatic switching of the weft yarns which is used for producing synthetic fiber cloth cannot be used. When the loom is out of yarn, the loom is automatically stopped. In order to supply additional weft yarn, the troublesome procedure of manually exchanging the bobbins and setting the loom from the start is performed today. The glass weft yarn in general use is wound around one bobbin in the amount of 4 to 8 kgs. From the cake according to the present invention, about twice to five times the amount of yarn can be wound. Thus, the number of times the yarns need be connected is drastically reduced to shorten the period during which the loom is stopped.

(Examples)

Hereinafter, the present invention will be described with reference to examples.

Example I

Melted glass was pulled out from a 200-hole bushing, thereby forming glass fibers having a diameter of 7  $\mu$ m. The fibers were passed through an applicator, and then a starch-type sizing agent for yarns was applied for the purpose of protection and binding of the glass fibers. The fibers were formed into one strand by a gathering shoe, and then 12 kgs of the strand was wound around a paper tube having a diameter of 200 mm while being moved back and forth in a direction perpendicular to the direction in

which the strand is wound, thereby forming a strand cake. The cake was put into a drier and dried at 105°C for 20 hours. The strand, i.e., the untwisted yarn produced in this manner was used for the weft for weaving a glass cloth. The warp yarn was produced as follows. Two hundred filaments each having a diameter of 7  $\mu\text{m}$  were bound, and the same sizing agent was applied to the resultant yarn. Then, while the yarn was left-twisted 1 times/25 mm while being unwound and rolled in a bobbin as a usual twisted yarn. Then, the yarn was treated by warping and wound around a beam to be used as a warp yarn. The number of yarns used and other conditions for weaving are as shown in Table 1.

Before weaving, the untwisted glass yarn cake for the weft was set in a weft yarn supply apparatus provided in the vicinity of the air-jet loom.

After the untwisted glass yarn pulled out from the cake was passed through the yarn guide, the length of the untwisted glass yarn was measured, temporarily stored in a pool pipe, and then fixed in the warp yarn opening by air-jet from the nozzles. Thus, the cloth was produced. The cloth was processed by the same degreasing and surface treatment as performed for a glass cloth which is used as a general resin composite material. Then, the cloth was tested for physical properties. The results are shown in Table 2.

#### Example II

Melted glass was pulled out from a 800-hole bushing, thereby forming glass fibers having a diameter of 9  $\mu\text{m}$ . As

in Example 1, 16 kgs of the strand was wound around a paper tube having a diameter of 300 mm while being moved back and forth in a direction perpendicular to the direction in which the strand is wound.

The cake was set in a weft yarn supply apparatus provided in the vicinity of the air-jet loom without being dried. An untwisted glass yarn was pulled out from the cake and continuously dried through the high-frequency hot-air drier provided before the yarn guide. Then, the glass yarn was passed through the yarn guide and supplied to the loom.

For the warp, left-twisted and right-twisted yarns shown in Table 1 and warped so as to be arranged alternately were used. The resultant glass cloth was degreased and surface-treated by epoxy silane, and then tested for physical properties. The results are shown in Table 2.

#### Example III

Using the same procedure as in Example II except that the 400-hole bushing was used, sixteen kilograms of the strand with no twist was wound around a paper tube having a diameter of 186 mm while being moved back and forth in a direction perpendicular to the direction in which the strand is wound. The cake was dried at 50°C for 12 hours by a vacuum, low temperature, high-frequency drier. The yarn pulled out from the cake was used for the warp and weft to form a glass cloth. The glass cloth was treated in the same way as in Example II, and then tested for physical properties. The results are shown in Table 2.



#### Comparative example I

A left-twisted yarn of 22.5 g/1,000 m twisted 1 times/25 mm used for the warp in Example I was used for the warp and weft to produce a glass cloth. The glass cloth was treated in the same way as in Example I and then tested for physical properties. The results are shown in Table 2.

#### Comparative example II

The strand rolled in as described in Example III was left-twisted by a usual method to form a yarn of 67.5 g/1,000 m twisted 1 times/25 mm. The yarn was used for the warp and weft to form a glass cloth. The glass cloth was treated in the same way as in Example III and then tested for physical properties. The results are shown in Table 2.

#### Example IV

A printed circuit board was produced using the glass cloth described in each of Examples II and III.

The epoxy resin used for producing a sample printed circuit board was as follows.

Epicoat 1001	100 weight parts
(epoxy resin produced by Shell Chemical)	
Dicyandiamide	2 weight parts
Benzyldimethylamine	0.2 weight parts
Solvent	100 weight parts

The glass cloth was impregnated with a varnish of such an epoxy resin and dried to obtain a prepreg. Eight of such prepreps were laminated and pressed at a pressure of

50 kg/cm<sup>2</sup> at 170°C for 90 minutes, thereby obtaining a laminate having a thickness of 1.7 mm and a planar size of 450 x 450 mm.

The warp and twist of the laminate were measured by a test method described in JIS, C, 6481, 5.4.3. The results are shown in Table 3.

#### Comparative example III

A laminate was produced using the glass cloth described in Comparative example II under the same conditions as in Example IV. The warp and twist of the laminate were measured by the same method. The results are shown in Table 3.

As can be appreciated from Table 2, the glass cloth according to the present invention is superior in impregnation efficiency. As can be appreciated from Table 3, the laminate formed of a glass cloth according to the present invention is less warped and less twisted.

Table 1

	Diameter of single yarn ( $\mu\text{m}$ )	Count (g/1000m)	Number of yarns		Warp yarn		Weft yarn	
			Warp yarn (per 25 mm)	Weft yarn (per 25 mm)	Number of twists (times/25 mm)	Twisting direction	Number of twists (times/25 mm)	Twisting direction
Example I	7	22.5	59	57	1	left	none	none
II	9	135.0	20	20	1	right, left	none	none
III	9	67.5	44	37	none	none	none	none
Comparative example I	7	22.5	59	57	1	left	1	left
II	9	67.5	44	37	1	left	1	left

Loom: air-jet loom

Yarn guide width: 1250 mm

Rotation rate of the loom: 400 rpm

Table 2

	Ventilation (cc/cm <sup>3</sup> /sec)	Impregnation efficiency (period of time)
Example I	19.0	8 min. 11 sec.
II	4.2	10 min. 07 sec.
III	2.5	7 min. 25 sec.
Comparative example I	52.0	17 min. 38 sec.
II	10.7	15 min. 42 sec.

Ventilation: conformed to JIS, L, 1096 (Ventilation test: method A)

Impregnation efficiency: 50 cc of epoxy resin varnish was dropped on a cloth of 10 × 10 cm, and the time until the cloth was completely impregnated with the resin was measured.

Table 3

	Glass cloth used	Warp		Twist	
		Before heating	After heating	Before heating	After heating
Example IV	Example II	1.0	1.5	6.0	7.5
	III	1.0	1.2	4.0	5.3
Comparative example III	Comparative example II	2.0	3.5	10.5	14.5

Warp and twist: Measured by the method described in JIS, C, 6481, 5.4.3.

Sample size: 450 x 450 mm

Heating condition: 170°C for 30 minutes

[Effect of the Invention]

As described above, the glass cloth for a laminate according to the present invention uses an untwisted yarn of 2.5 to 240 g/1,000 m for at least one of warp and weft. Therefore, the glass cloth includes untwisted yarns distributed in a flat state in the entity thereof, and thus can be impregnated with a resin efficiently. Using such a glass cloth, a high quality laminate including no air bubbles therein can be obtained at high productivity. The production process of the glass cloth can be simplified by using the untwisted yarn, compared to the conventional cloth formed of twisted yarn, thereby improving the productivity.

The glass cloth according to the present invention has smaller areas devoid of glass fibers, i.e., is closely woven. A laminate according to the present invention formed of such a glass cloth has a satisfactory surface roughness and is easily processed by a drill. Since the glass cloth includes a smaller amount of the twisted yarn, the laminate is less warped and less twisted. Accordingly, the laminate according to the present invention has satisfactory characteristics to be used for a printed circuit board, and can be processed by a high density automatic mounting apparatus.

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-249333

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)10月4日

B 32 B 17/04

8517-4F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 積層板用ガラス布及び積層板

⑯ 特 願 昭63-75856

⑰ 出 願 昭63(1988)3月31日

⑱ 発 明 者 長 嶺 文 雄 福島県福島市鳥谷野字日野2-1

⑲ 発 明 者 佐 藤 安 男 福島県伊達郡伊達町字舘ノ内9

⑳ 出 願 人 日東紡績株式会社 福島県福島市郷野目字東1番地

㉑ 代 理 人 弁理士 乗松 恭三

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

積層板用ガラス布及び積層板

## 2. 特許請求の範囲

(1) ガラス布を構成する経糸、緯糸のうち、少なくとも一方を、 $2.5 \sim 240 \text{ g} / 1000 \text{ m}$ の無燃ガラス糸とした積層板用ガラス布。

(2) ガラス布を基材とし、これに樹脂を含浸、硬化させてなる積層板であって、少なくとも1層のガラス布として、特許請求の範囲第1項記載のガラス布を使用したことを特徴とする積層板。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、プリント配線板等の基板として用いるに好適な積層板及びその積層板に使用するガラス布に関する。

〔従来の技術〕

従来より、ガラス布を基材とし、これにエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を含浸させ、数枚～十数枚重ねて熱プレスすることによって成形した積層板が電子機器

用のプリント配線板として多く使用されている。

このような積層板に使用するガラス布は以下のようにして製造されている。すなわち、まず、紡糸炉で溶融したガラス原料を、底面に50～2000個のノズルを備えたブッシングと呼ばれる電気加熱される部分に導き、その底面ノズルから溶融ガラスを高速で引き出し、ガラス繊維を形成させる。これらの繊維は、かるく水のスプレーを受けて、アブリケーターを通り、繊維の保護、潤滑、集束を目的としたサイジング剤が塗布される。次いでギャザリングシューによってストランドと呼ばれる繊維束となる。繊維束を構成するガラス単繊維の本数は、必要に応じて調節され、数本の小ストランドに分けられることもある。ストランドは高速回転する回転シリンダーに装着されている紙又はプラスチックチューブの上に、このストランドが後工程で巻戻し易いように、小角度で緩がけされながら連続して巻取られ、ケーキを形成する。ガラス布を製造するには、このようにしてできたケーキからストランドを引き出し、加熱して加熱ヤーンとし、その加熱ヤーンを用いて製織している。

ストランドを加燃する装置としては、通常リングツイスターが使用されている。クリールに供給されたケーキからストランドを、繊維が痛まない模様引きに引き出し、フィードローラー又はクリール自身の回転によりトラベラに供給し、加燃しながら高速回転するスピンドルに固定したボビン上に巻取る。高速回転するボビン上に巻取るため、1個のボビンには通常4〜8kg巻きであり大量に巻くことができない。

この様にして出来た燃りをかけたヤーンは、整経工程で約400〜4000本の経糸を引き揃え、経糸ビームに巻取る。その際、製織時の経糸の摩耗を保護するために、経糸に対し二次サイズ（主にボパール又は澱粉系）を付着させる。次いで製織工程で織機に経糸ビームを取付け、且つ同じ燃りをかけたヤーンを緯糸として、ガラス布に織り上げる。現在プリント配線用基板に使われるガラス布のほとんどは平織りであり、製織にはエアジェット織機が用いられている。織り上がったままのガラス布にはサイジング剤等が付着しており、樹脂との接着性が問題となる時は、熱処理によってガラス繊維に付着している有機物を取り除く

では穴壁あらさの原因となるという問題もあった。

更に、従来のガラス布を用いた積層板では、ガラス布を構成する加燃ヤーンの燃りに起因して、薄い積層板に反りやねじれが生じるという問題もあった。

近年、積層板の主用途であるプリント配線板の分野においては、高密度自動実装技術の進歩に伴いプリント配線板の性能に対する要求が一段と厳しくなり、上記の問題点がますます重要となっている。

従来より、これらの問題点を解決するための提案も種々なされている。例えば、ガラス布全体に極力ガラス繊維が分布するようにし、且つガラス布への樹脂含浸性を向上させる方法として、ガラス布を織り上げた後、そのガラス布を構成する加燃ヤーンを機械的手段で処理することにより、繊維束をゆるめ、繊維間に隙間を作ることが提案されている（例えば、特開昭62-156945号公報、特開昭61-194252号公報参照）。

しかしながら、この方法はガラス布に対する余分な処理工程を必要とするという生産上の欠点を有している。更に、従来のガラス布を構成する加燃ヤーンは、

（この処理を脱油という）。

脱油により表面の付着物を取り除いたガラス布は、マトリックスとなる樹脂に合わせたカップリング剤によって表面処理され、その後、エポキシ樹脂等を含浸させ、数枚〜十数枚を重ねて熱プレスすることにより積層板が成形されている。

（発明が解決しようとする課題）

しかしながら、上記のようにして製織された積層板用ガラス布は、経糸、緯糸に燃りがかかっているのに、経糸、緯糸の断面が円状にまとまっていてあまり扁平にならず、ガラス布に樹脂を含浸させる際、ガラス布を構成する加燃ヤーン内への樹脂の含浸に時間がかかり、生産性が悪いとか、出来上がった積層板内に気泡が残る積層板の品質を低下させるとい問題があった。また、このガラス布では、経糸、緯糸が扁平になっていないため、経糸と経糸との間或いは緯糸と緯糸との間に隙間が生じており、布全体としてはガラス繊維がある所とない所が存在している。そのため、これを用いた積層板は表面粗度が悪く、ドリル加工時には小径ドリルではドリルが曲がる原因となり、標準径ドリル

一般に0.7〜5回/2.5mmの燃りがかけてあり、しかも布に織り上げた後では、経糸と緯糸が互いに拘束し合うので各繊維束がゆるみにくく、機械的処理に時間がかかり、且つ処理を施しても十分に繊維束がゆるまない。特に経糸と緯糸との接触部分では、繊維束をゆるめることが困難であり、含浸性を十分には向上させることができないという欠点もあった。

また、ガラス布を構成するヤーンの燃りが、積層板のそりやねじれの原因になることが分かっており、この燃りの影響を防ぐために、左燃りと右燃りのヤーンを組み合わせたガラス布を作り、このガラス布を使用して積層板を作ることにより、糸のねじれのモーメントを互いに打ち消し、反りの発生を防止することが提案されている（例えば、実開昭54-55958号公報、実開昭61-22160号公報参照）。

しかしながら、左燃りと右燃りの糸を組み合わせる使用するためには、多数の経糸をビームに巻取る整経工程で、ねじれモーメントを打ち消すよう燃り方向の異なる経糸を所定の順序で並べる必要があり、多大の注意と労力が必要となるという欠点があった。また、



経糸、緯糸に糸のねじれモーメントを打ち消すように左燃り、右燃りの糸を配列して布を製造しても、最近の積層板用ガラス布を織るエアジェット織機では、経糸列の1方の端から他方へエアジェットにより緯糸が飛ばされ、他端に糸が達すると打ち込み側で糸を切り、又打ち込むという操作を繰り返す、布としているので、シャトル織機で織るように緯糸が折り返されないで両端が自由になっており、糸の燃りがもどり易くなっている。打ち込んだ緯糸の燃りは経糸によっておさえられるが、両端近くになるにつれて、その抑えが弱くなり、例えば中央部では1回/25mmの燃りが、端部では0.6回/25mmとなる様なこともある。この欠点は今までの方法では防ぐことができないものであった。

この発明は、従来の積層板用ガラス布が持つ欠点、すなわち、樹脂の含浸性の悪さ、ガラス布内でのガラス繊維分布の不均一さ、及び薄い積層板とした時に積層板に生じる反り、ねじれ等の原因となるガラス布中の歪みを無くしたガラス布及びそれを使用して作った積層板を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

燃のガラス繊維ロービングを使用しているが、このロービングクロスは通常レピア織機によって織られており、経糸、緯糸の本数が少なく、凹凸が大きい。このようなロービングクロスは、経糸、緯糸の本数(密度)が多く薄い布が望ましいプリント配線板には使用できないものであり、且つ全く使用を意図されておらず、従って、該プリント配線板用積層板のガラス布を無燃ヤーンを用いて織るという考えは全くなかった。

ところが、本発明者らが実験した結果、最近のガラス繊維の品質向上、サイジング剤の品質向上、繊維性能の向上等によるためか、エアジェット織機によって、無燃ガラス糸を用いた製織が可能であることを見出し種々検討して本発明を完成した。

本発明はかかる知見に基づいて為されたもので、本願第一の発明は、ガラス布を構成する経糸、緯糸のうち、少なくとも一方を、2.5～240g/1000mの無燃ガラス糸とした積層板用ガラス布を要旨とする。

また、本願第二の発明は、ガラス布を基材とし、これに樹脂を含浸、硬化させてなる積層板であって、少なくとも1層のガラス布として、上記したようにガラ

本発明者等は種々検討した結果、樹脂の含浸性が良く、内在する歪の少ないガラス布を得るには、加燃ヤーンをガラス布に織り上げた後、そのヤーンをばらけさせるよりは、元々燃りのないヤーンを用いる方がはるかに効果的であること、及び燃りのないヤーンを用いてもガラス布の製織は可能であることを見出した。

従来は、前述したように、積層板用のガラス布は燃りをかけたヤーンから製織されている。ガラス布の製織には、初期にはシャトル織機が使用されていた。このシャトル織機では、シャトル中に巻かれたガラス糸が痛み易く、無燃では糸の分割と毛羽立ちが起こり易いので、良い製品とすることはできず、必然的に加燃ヤーンが使用されていた。このような歴史的背景によって、当ガラス繊維の業界では、エアジェット織機、ウォータージェット織機等の各種の織機が開発された現在においても、無燃のガラス繊維は織ることができないと考えられ、加燃ヤーンを使用することが常識となっていた。なお、従来においても、ストランドを複数本束ねてなるロービングを用いて形成した、FRP用のロービングクロスは、経糸、緯糸ともに無

ス布を構成する経糸、緯糸のうち、少なくとも一方を、2.5～240g/1000mの無燃ガラス糸とした積層板用ガラス布を使用したことを特徴とする積層板を要旨とする。

本発明で使用する無燃ガラス糸は、多数のガラスフィラメントを燃りをかけることなく束ねたもので、具体的には、ブッシングの複数のノズルから溶解したガラスを急速に引き出し、サイジング剤を塗布し、集束後ワインダーにより、紙又はプラスチックチューブ上に巻き取ったガラス繊維束即ちストランド(従来のガラス布を構成する加燃ヤーンを製造する際において燃りをかける工程の前のもの)を使用できる。紙又はプラスチックチューブ上にストランドを巻き取ってなるケーキは、ガラス繊維に塗布したサイジング剤を乾燥させた後、従来通りの方法で整経し、ビームに巻取り経糸とすることができる。また、緯糸として使用することもできる。なお、このストランドを緯糸として使用する際には、必ずしもサイジング剤の乾燥を行う必要はなく、織機のヤーンガイドに入る前にガラス糸乾燥装置を設置しておき、この乾燥装置を連続的に通

しながら使用することにより、乾燥させることができる。

本発明において無燃ガラス糸は、経糸、緯糸のいずれか一方に使用しても両方に使用しても良い。この無燃ガラス糸を緯糸のみに使用し、経糸には加燃ヤーンを使用する場合において、経糸の加燃ヤーンとしては、燃り方向が揃ったものを使用しても所期の目的を達成できる製品とすることができるが、燃り方向が左燃りのものと右燃りのものが混在するように整経されたものを用いると、経糸のねじれモーメントが打ち消され積層板用ガラス布としては更に良いものが得られる。無燃ガラス糸を経糸及び緯糸の両方に使用したものは、ガラス繊維間のしまりがゆるく、ばらけ易いので、樹脂含浸性が上がり、また、無燃ガラス糸はねじれのモーメントがないので、糸の燃りに起因する積層板の反り、ねじれがなくなる。

この無燃ガラス糸に使用されるサイジング剤はガラス布の用途、乾燥装置、乾燥温度等によって種々の公知のものを使用できるが、特に最近発達してきた脱脂工程、表面処理工程の不要なノンデサイジングサイジ

好ましくは $5.6 \sim 135 \text{ g} / 1000 \text{ m}$ のものが使用される。

#### 作用

本発明のガラス布は少なくとも経糸又は緯糸に無燃ガラス糸を使用している。この無燃ガラス糸は糸自体が燃りによって締められていないので、ガラス布に織る際の外力により変形しやすく、織り上がった布内の無燃ガラス糸は経糸、緯糸の交絡部で偏平になり、ばらけた形態で布内に存在している。このため、樹脂の含浸性が良い。ガラス布に樹脂を含浸させる際、経糸と緯糸の接触面には、経糸又は緯糸を通して樹脂が含浸するため、最も樹脂の含浸が困難な部分であるが、本発明では、経糸、緯糸の少なくとも一方を無燃ガラス糸としているので、経糸、緯糸の接触面に、含浸の容易な無燃ガラス糸を介して樹脂が敏速に含浸でき、経糸、緯糸の両方を加燃ヤーンで構成した従来のガラス布に比べて、樹脂含浸速度がはるかに速くなる。

また、本発明のガラス布では、無燃ガラス糸が偏平になっている結果、布内での経糸間或いは緯糸間の隙間が小さくなり、布内に全体的にガラス繊維が分布し、

ング剤を用いると加燃工程、脱脂工程、表面処理工程が不要となり、生産性向上、歩留り向上等の経済的な利点もより一層大きくなる。

無燃ガラス糸を用いてガラス布を織る織機は、無燃ガラス糸に大きい損傷を与えず、且つ所望の細かい目のガラス布を織ることができる限り、公知の任意の織機を使用でき、例えば、エアジェット織機、ウォータージェット織機、シャトル織機、レピア織機等を使用できる。これらのうち、織り上がったガラス布の品質、生産性からエアジェット織機が望ましい。エアジェット織機では、無燃ガラス糸を緯糸として使用した際、その緯糸に対する摩擦力が少なく、従って無燃ガラス糸に損傷を与えることが少ない。しかも製織速度が大きく、生産性が高いという利点を得られる。

本発明で使用する無燃ガラス糸の番手としては、余り細いと、生産性が低下し好ましくなく、また、余り太いと、製織したガラス布の目が粗くなって積層板の品質が低下し、且つ製織時にばらけて製織が困難になる。これらの点を考慮して、無燃ガラス糸の番手としては、通常、 $2.5 \sim 240 \text{ g} / 1000 \text{ m}$ に選定され、

ガラス繊維のない部分が極めて少なくなる。このため、布内でガラス繊維が動きにくく、ハンドリング中の目づれを起こしにくくなり、取扱い易い布となる。更に、このような目の小さいガラス布を用いた積層板は表面粗度が小さく、且つドリル加工性に優れたものとなる。

なお、本発明のガラス布に対しても、従来行われていた、経糸、緯糸をばらけさせるための機械的処理を施すことは可能であり、従来よりも短時間、且つ軽微な処理で同じ効果を上げることができる。そのため、ガラス繊維を傷めることがなく、ガラス布本来の強度を失うことがない。

更に、本発明のガラス布は、経糸、緯糸の少なくとも一方に無燃ガラス糸を使用したため、経糸又は緯糸の燃りによる影響が少なくなり、このガラス布を使用した積層板には、反り、ねじれが少なくなる。

本発明においてガラス布に無燃ガラス糸を使用したのが、この無燃ガラスの使用は生産上、品質上に以下の利点をもたらす。

従来、ガラスストランドから加燃ヤーンを製造する場合、ガラス紡糸装置で製造しケーキとしたガラス

トランドを、ケーキから繰り出し、燃りをかけるために高速でボビンの周囲を回転するトラベラに通し、ボビン上に巻取るといった燃りかけ、巻き返し工程を行っているが、トラベラを通る際にフィラメントが切れて毛羽立ちの原因となっていた。しかし、無燃ガラス糸はこの様な巻き返し、燃りかけがないので、フィラメントが切れることがなく、このため、織った布にも毛羽立ちが少ない。また、燃りをかける工程は、 $67.5\text{ g}/1000\text{ m}$ の番手のヤーンの場合、 $0.5\sim 1\text{ kg}/\text{Hr}$ の生産量で、1本のボビンに $3\sim 8\text{ kg}$ 巻かれるのが通例である。このため、燃りをかける工程には、数多くの合燃機と人員が必要である。これに比べて本発明に使用する無燃ガラス糸は、このような工程を必要としないので、生産性がきわめて高い。

また、本発明に使用する無燃ガラス糸は、実質的には燃りをかける前のストランドであり、その巻取量はケーキ1個当たり、 $20\text{ kg}$ 以上とすることも可能である。このように、大量に1度に巻取ることができることにより、ガラス布を製造する上で次の様な利点が得られる。

塗布し、ギャザリングシュエで1本のストランドとし、ワインダーでストランドを緩掛けしながら、直径 $200\text{ mm}$ の紙チューブ上に $12\text{ kg}$ 巻きとり、ストランドケーキとした。このケーキを乾燥機に入れ、 $105^\circ\text{C}$ で20時間乾燥した。このようにして作ったストランド即ち無燃ガラス糸を製織時の緯糸とした。経糸は緯糸と同じ直径 $7\text{ }\mu\text{m}$ のフィラメントを200本集め、同じサイジング剤を塗布した後、巻き返ししながら、左燃りに1回/25mmの割合に燃りをかけ、通常の加燃ヤーンとしてボビンに巻取った後、整経してビームに巻取り経糸とした。打ち込み本数その他の製織条件は表-1に示す通りである。

製織に当たり、エアジェット織機の近くに設置された緯糸供給装置に緯糸用無燃ガラス糸ケーキをセットした。

ケーキから出た無燃ガラス糸をヤーンガイドを経た後、測定し、プールパイプに1時貯え、次いでノズルよりのエア噴射によって、該無燃ガラス糸を経糸開口内に打ち込み、織物とした。この織物に、通常の樹脂複合材として用いるガラス布と同一の脱脂及び表面処

プリント配線板に用いられるガラス布は、糸の継目がガラス布中に入るとその部分が嵩高となりプリント配線板をプレス成形する時、銅箔に傷をつけ、回路切断の原因となる為、あってはならない。このため化合機の織物製造で用いられている緯糸の自動切替ができなくて、糸がなくなると自動的に織機が停止する。緯糸の供給はボビン取替を人手により行い、はじめからセットし直して再スタートするというわずらわしい手順を繰り返しているのが現状である。通常使用されるガラスの緯糸は、1個のボビンに $4\sim 8\text{ kg}$ 巻かれており、本発明のケーキはその約2～5倍以上巻取ることができ、糸継ぎ回数を激減させ、織機の停止時間を短くすることが可能となる。

#### (実施例)

以下、実施例により本発明を説明する。

##### 実施例Ⅰ

200ホールのノズル口を持ったブッシングから熔融ガラスを高速で引き出し、直径 $7\text{ }\mu\text{m}$ のガラス繊維とし、アプリケーションを通して、ガラス繊維の保護と集束を目的とした、澱粉系のヤーン用サイジング剤を

理をした後、物性試験を行った。その結果を表-2に示す。

##### 実施例Ⅱ

800ホールのブッシングから熔融ガラスを引き出し、 $9\text{ }\mu\text{m}$ のガラス繊維を製造し、実施例Ⅰと同様にして直径 $300\text{ mm}$ の紙チューブ上にストランドを緩掛けしながら無燃状態で $16\text{ kg}$ 巻取った。

巻取ったケーキは乾燥することなく、エアジェット織機の近くに設置された緯糸供給装置にセットし、そのケーキから無燃ガラス糸を引き出し、ヤーンガイドの手前に設置された高周波温風乾燥機を通して連続的に乾燥させながら、ヤーンガイドを通し、織機に供給した。

経糸としては、表-1に示した左燃り、右燃りのヤーンを、これらのヤーンが交互に配置されるように整経したものを使用した。織り上がったガラス布を脱油し、エポキシシランにより表面処理した後、物性を測定した。その結果を表-2に示す。

##### 実施例Ⅲ

400ホールのブッシングを使用した以外は、実施

例Ⅱと同様にして直径186mmの紙チューブ上にストランドを綾がけしながら無燃状態で16kg巻取った。このケーキを真空低温、高周波乾燥機により50℃、12時間乾燥した後、緯糸及び経糸として用い、ガラス布とした。このガラス布に実施例Ⅱと同様の処理をした後、物性を測定した。その結果を表-2に示す。

#### 比較例Ⅰ

実施例Ⅰで経糸に使用した番手22.5g/1000m、燃数1回/25mm、燃方向左燃りの糸を、緯糸、緯糸として使用し、ガラス布を織り、そのガラス布に実施例Ⅰと同様の処理をした後、物性を測定した。その結果を表-2に示す。

#### 比較例Ⅱ

実施例Ⅲで巻取ったストランドに通常の方法で燃りをかけ、ヤーンとした番手67.5g/1000m、燃数1回/25mm、燃方向左燃りの糸を、経糸、緯糸として使用し、ガラス布を織り、そのガラス布に実施例Ⅲと同様の処理をした後、物性を測定した。その結果を表-2に示す。

#### 実施例Ⅳ

した。その結果を表-3に示す。

表-2より明らかなよう、本発明の実施例のガラス布は、樹脂含浸性に優れている。また、表-3より明らかなように、本発明の実施例によるガラス布を使用した積層板は、反り、ねじれが少なくなっている。

前述の実施例Ⅱ及びⅢに記載したガラス布を用い、プリント配線板を成形した。

プリント配線板のサンプル製作に使用したエポキシ樹脂は次の組成のものを使用した。

エビコート1001

(シェル化学製エポキシ樹脂) 100重量部  
ジシアジアミド 2 "  
ベンジルジメチルアミン 0.2 "  
溶 剤 100 "

このエポキシ樹脂ワニスを上記ガラス布に含浸、乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグを8枚重ね合わせて、これを圧力50kg/cm<sup>2</sup>、温度170℃、保持時間90分の条件でプレスし、1.7mm厚、450×450mmの積層板を得た。

この積層板について、JIS、C、6481、5.4.3に定められた試験法により、反り、ねじれを測定した。その結果を表-3に示す。

#### 比較例Ⅲ

比較例Ⅱに記載したガラス布を用い、実施例Ⅳと同一条件で積層板を成形し、同様に反り、ねじれを測定

表-1

	単糸径 (μm)	番手 (g/1000m)	本 数		緯 糸		経 糸	
			緯 (本/25mm)	経 (本/25mm)	燃 (回/25mm)	燃方向	燃 (回/25mm)	燃方向
実施例Ⅰ	7	22.5	59	57	1	左	なし	なし
	9	135.0	20	20	1	左・右	なし	なし
	9	67.5	44	37	なし	なし	なし	なし
比較例Ⅰ	7	22.5	59	57	1	左	1	左
	9	67.5	44	37	1	左	1	左

織機：エアジェット織機

送通し幅：1250mm

織機回転数：400rpm

表-2

	通 気 度 (cc/cm/sec)	樹 脂 含 浸 性 (時間)
実施例Ⅰ	19.0	8分11秒
Ⅱ	4.2	10分0.7秒
Ⅲ	2.5	7分25秒
比較例Ⅰ	52.0	17分38秒
Ⅱ	10.7	15分42秒

通気度：JIS, L. 1096「通気性試験A法」  
による。

樹脂含浸性：10×10cmの織布上に50ccのエポキシ樹脂ワニスを滴らし、完全に含浸するまでの時間をはかる。

高品質の積層板を製造できる。更に、ガラス布自体の製造に当たっても、無燃ガラス糸を使用することにより、従来の加燃ヤーンを使用したものに比べて加燃工程を簡略化でき、生産性を向上させることができる。

また、このガラス布は、ガラス布内にガラス繊維のない隙間部分が少なく、換言すれば目がつまった状態であるので、このガラス布を使用して成形した本発明の積層板は、表面粗度が良好であり、且つドリル加工性に優れている。また、ガラス布内に加燃ヤーンが少ないので、その燃りに起因して発生する反り、ねじれが少ない。かくして、本発明の積層板は、プリント配線板としての良好な特性を備えており、プリント配線板として高密度自動実装装置で処理可能である。

代理人 弁理士 桑 松 恭 三

表-3

	使用 ガラス布	反 り		ね じ れ	
		加熱前	加熱後	加熱前	加熱後
実施例Ⅳ	実施例Ⅱ	1.0	1.5	6.0	7.5
	Ⅲ	1.0	1.2	4.0	5.3
比較例Ⅲ	比較例Ⅱ	2.0	3.5	10.5	14.5

そり、ねじれの測定法：JIS, C. 6481. 5.4.3

準拠

試料の寸法 : 450×450mm

加熱条件 : 170℃で30分加熱

(発明の効果)

以上に説明したように、本発明のガラス布は、ガラス布を構成する経糸、緯糸のうち、少なくとも一方を、2.5～240g/1000mの無燃ガラス糸とした積層板用ガラス布であるので、布内の無燃ガラス糸が偏平に且つばらけた状態で広がっており、樹脂含浸性に優れている。このため、このガラス布を用いて積層板を成形する際の生産性が良く、且つ内部に気泡のない

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**